



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt



(10) DE 103 21 734 A1 2004.12.02

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 103 21 734.7

(22) Anmeldetag: 14.05.2003

(43) Offenlegungstag: 02.12.2004

(51) Int Cl.⁷: C08F 8/00

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(74) Vertreter:

Patentanwälte Isenbruck Bösl Hörschler
Wichmann Huhn, 68165 Mannheim

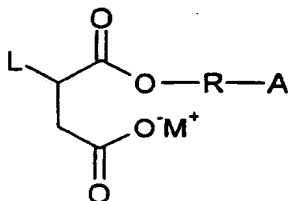
(72) Erfinder:

Mijolovic, Darijo, 68309 Mannheim, DE;
Herrlich-Loos, Mirjam, Dr., 68165 Mannheim, DE;
Bergemann, Marco, Dr., 68766 Hockenheim, DE;
Böhn, Roland, Dr., 67136 Fußgönheim, DE; Hüffer,
Stephan, Dr., 67063 Ludwigshafen, DE; Schäper,
Georg, 67149 Meckenheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Blockcopolymere auf Basis von Polyisobutensuccinanhydrid mit definierter Struktur und deren Einsatz als Emulgatoren

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Anmeldung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



in der L für eine Polyisobutenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 200 bis 20000 steht, M^+ für H^+ , ein Alkalimetallion, 0,5 Erdalkalimetallionen oder NH_4^+ , ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können,

- R aus Ethylenoxyeinheiten und/oder Propylenoxyeinheiten und/oder Butylenoxyeinheiten aufgebaut ist, und A ausgewählt ist aus Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl und Arylresten, die gegebenenfalls substituiert sein können. Die Verbindungen eignen sich als Emulgatoren, insbesondere für die Herstellung von sogenanntem White Diesel.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Blockcopolymere auf Basis von Polyisobutensuccinanhydrid. Diese sowie Mischungen davon sind als Emulgatoren für Wasser-in-Öl-Emulsionen geeignet, insbesondere zur Herstellung von sogenannten „White Diesel“.

Stand der Technik

[0002] Aus dem Stand der Technik sind Derivate des mit einer Polyisobutylenylgruppe substituierten Bernsteinsäureanhydrids (PIBSA) in verschiedenen Anwendungen bekannt, u.a. als Emulgator und reibungsverminderndes Additiv in Kraft- und Schmierstoffen.

[0003] So beschreibt beispielsweise die US-A 4,225,447 Wasser-in-Öl-Emulsionen, welche als Schmiermittel eingesetzt werden und ein mit einer Alkylenylgruppe (wie einer Polyisobutylenylgruppe) substituiertes Bernsteinsäureanhydrid, vorzugsweise mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 300 bis 3000 g/mol, ein (Erd)Alkalimetallsalz einer mit einer Alkenylgruppe substituierten Bernsteinsäure oder ein mit einer Alkenylgruppe substituiertes Bernsteinsäureamid als Emulgator enthalten, gegebenenfalls in Kombination mit dem Salz einer Harzsäure.

[0004] Die EP-A 0 156 572 beschreibt die Verwendung von oberflächenaktiven Substanzen auf der Basis von mit Polyisobutylenylgruppen substituierten Bernsteinsäurederivaten, vorzugsweise mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 400 bis 5000, mit einer anionischen Gruppe zur Herstellung von Wasser-in-Öl- oder Öl-in-Wasser-Emulsionen. Als anionische Gruppen kommen Phosphat-, Phosphonat-, Sulfat-, Sulfonat- und Carboxymethylgruppen in Betracht.

[0005] Die WO 00/15740 offenbart Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen, die als Emulgatoren zwei über einen Linker wie Alkanolamin, Polyamin oder Polyol verknüpfte Bernsteinsäurederivate enthalten, die mit Kohlenwasserstoffresten wie Polyisobutylenylgruppen substituiert sind, wobei in einem Ausführungsbeispiel das eine Bernsteinsäurederivat eine Polyisobutylenylgruppe mit 8 bis 25 C-Atomen und das andere Bernsteinsäurederivat eine Polyisobutylenylgruppe mit 50 bis 400 C-Atomen enthält.

[0006] Aus der GB-A 2,157,744 sind Bohrfüssigkeiten bekannt, die sowohl Pfropf- oder Blockcopolymere von Polycarbonsäuren und Polyethylenglykol, als auch Verbindungen enthalten, die aus einem mit einer Polyisobutylenylgruppe substituierten Bernsteinsäureanhydrid, vorzugsweise mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 400 bis 5000, und Polyolen, Polyaminen, Hydroxycarbonsäuren oder Aminoalkoholen hergestellt werden.

[0007] Die US 4,708,753 offenbart Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen, die unter anderem als Emulgatoren Mono- oder Disalze von Bernsteinsäure mit Aminen oder Aminsalze von Bernsteinsäuremonoestern enthalten. Diese Salze entstehen durch Umsetzung von Alkanolaminen, Polyaminen, Oligoalkoholen oder Polyolen mit Bernsteinsäureanhydriden, die mit C_{20} - C_{500} -Kohlenwasserstoffresten wie Polyisobutylenylgruppen substituiert sind. Es wird allgemein erwähnt, dass auch Monoether von (Poly)Alkylenglykolen mit den PIBSA-Einheiten umgesetzt werden können. In den Beispielen werden diese Produkte nicht beschrieben.

[0008] Die oben genannten, aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen und Produkte weisen verschiedene Nachteile auf. So fallen bei der Synthese Nebenprodukte in unterschiedlicher Ausbeute an, die die Einstellung einer gleichbleibenden Viskosität des Emulgators bzw. der damit hergestellten Emulsionen erschweren können. Bei der Verwendung als Emulgator dieser Produkte weisen die Emulsionen häufig nur eine ungenügende Stabilität auf, so dass bei der Lagerung eine Phasentrennung auftritt. Die verwendeten Emulgatoren müssen deshalb in hohen Konzentrationen eingesetzt werden, um die Ausbildung einer stabilen Emulsion zu ermöglichen.

[0009] Weitere Nachteile ergeben sich bei der Verwendung der Emulsionen als Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen bei der Verbrennung in Motoren. Die Verbrennung der verwendeten Emulgatoren ist dabei unzureichend. Es kommt zu Verklebungen/Verharzungen der Einspritzdüsen bzw. zu Verkokungen der Teile des Verbrennungsraumes (Kolben, Glühkerze/Zündkerze, Kolbenringe u.sw.) und somit auf längere Sicht zu einer Leistungsminderung der Motoren.

[0010] Des weiteren zeigen Sedimentationstests mit zum Beispiel Ultrazentrifugen, dass größere Mengen an ungelöstem Emulgator sich absetzen. Das bedeutet für die Praxis, dass bei längeren Standzeiten der Emulsi-

onen ungelöste Bestandteile als Bodensatz auftreten.

[0011] Insbesondere sind effektive Emulgatoren wichtig bei der Herstellung von sogenanntem „White Diesel“. Dabei handelt es sich um eine Wasser-in-Diesel-Emulsion, die neben Diesel 5 bis 40 Gew.-% Wasser enthält. Optional können weitere Additive in unterschiedlichen Mengen enthalten sein, so beispielsweise Frostschutzmittel (etwa Ethylenglykol und andere Alkohole), Biozide (etwa Glyoxal oder Glutardialdehyd) oder anorganische Zündbeschleuniger (etwa Ammoniumnitrat).

[0012] Die Herstellung des White Diesel kann mit üblichen Verfahren unter Einsatz von Ultraschall, geeigneten Rührverfahren, beispielsweise einem Ultraturrax, und Hochdruckhomogenisatoren, beispielsweise der Partialzerkleinerung an einer Blende, durchgeführt werden.

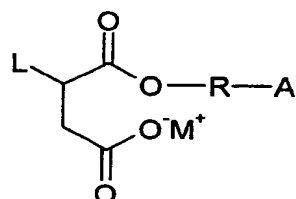
[0013] Die Verwendung von White Diesel in Verbrennungsmotoren setzt den Schadstoffausstoß bei der Verbrennung signifikant herab.

[0014] Es besteht ein Bedarf an Verbindungen, die die genannten Nachteile nicht aufweisen. Die Substanzen sollen sich für den Einsatz als Schmierstoffadditiv und als Emulgator, vorzugsweise zur Herstellung von Öl-in-Wasser als auch von Wasser-in-Öl-Emulsionen eignen. Vor allem im Bereich der Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen werden Emulgatoren benötigt, die relativ stabile Emulsionen erzeugen und zudem eine möglichst vollständige und weitgehend rückstandsfreie Verbrennung des Kraftstoffs ermöglichen. Insbesondere sollen die Verbindungen als Emulgatoren bei der Herstellung von White Diesel einsetzbar sein.

Aufgabenstellung

[0015] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung von Verbindungen, die die oben genannten Nachteile nicht aufweisen.

[0016] Diese Aufgabe wird gelöst durch Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



(I)

in der L für eine Polyisobutenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 200 bis 20.000 steht,

M^+ für H^+ , ein Alkalimetallion, 0,5 Erdalkalimetallionen oder NH_4^+ steht, wobei in NH_4^+ ein oder mehrere H durch Alkylreste ersetzt sein können.

-R aus Ethylenoxyeinheiten und/oder Propylenoxyeinheiten und/oder Butylenoxyeinheiten aufgebaut ist, A ausgewählt ist aus Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl und Arylresten, die gegebenenfalls substituiert sein können.

[0017] Die erfindungsgemäßen Verbindungen können sowohl einzeln als auch im Gemisch als Emulgatoren in Wasser-in-Öl-Emulsionen verwendet werden. Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) handelt es sich um Diblockcopolymere des Typs AB, bei denen ein lipophiler Block A (Polyisobuten) über den Linker Bernsteinsäure mit dem lipophilen Block B (Polyoxyalkylen) verbunden ist.

[0018] Ethylenoxyeinheiten entsprechen der Formel $[-CH_2-CH_2-O-]$; Propylenoxyeinheiten können erfindungsgemäß der Formel $[-CH(CH_3)-CH_2-O-]$ und/oder $[-CH_2-CH(CH_3)-O-]$ entsprechen; Butylenoxyeinheiten können erfindungsgemäß sämtlichen möglichen Isomeren entsprechen.

[0019] Bei dem Rest R kann es sich um ein Homopolymer aus Ethylenoxyeinheiten oder Propylenoxyeinheiten oder Butylenoxyeinheiten oder ein Copolymer aus zwei oder drei der genannten Einheiten handeln. Im Fall eines Copolymers wird es sich vorzugsweise um ein Copolymer aus Ethylenoxy- und Propylenoxyeinheiten handeln. Das Copolymer kann ein statistisches oder ein Block-Copolymer sein.

[0020] A ist vorzugsweise Methyl oder Ethyl, insbesondere Methyl.

[0021] Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in denen L für eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 200 bis 12.000, insbesondere von 200 bis 2500, steht.

[0022] Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (I), in denen die Ethylenoxy- oder Propylenoxy-Einheit R 3 bis 400, vorzugsweise 3 bis 300, insbesondere 3 bis 50 Alkylenoxy-Einheiten enthält.

[0023] R ist vorzugsweise eine homopolymere Alkylenoxyeinheit, insbesondere eine Ethylenoxyeinheit.

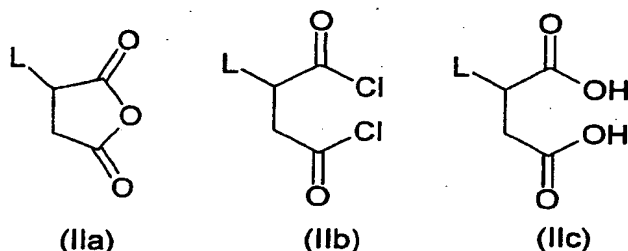
[0024] Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in denen R aus Ethylenoxyeinheiten in einer Anzahl von 3 bis 400, vorzugsweise 3 bis 300, insbesondere 3 bis 50 besteht.

[0025] Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in denen L eine Polyisobuten-Gruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 200 bis 2500 und R eine Polyethylenoxyeinheit mit 3 bis 50 Einheiten ist.

[0026] Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eignen sich besonders für den Einsatz als Emulgator, insbesondere bei der Herstellung von White Diesel. Dabei werden diese in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-% eingesetzt.

[0027] Eine Verbindung der Formel (I) kann allein oder im Gemisch mit einer oder mehreren weiteren Verbindungen der Formel (I) eingesetzt werden.

[0028] Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden nach an sich bekannten Verfahren hergestellt. In diesen wird Polyisobuten mit Fumarsäuredichlorid, Fumarsäure, Maleinsäuredichlorid, Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäure, bevorzugt mit Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäuredichlorid, besonders bevorzugt mit Maleinsäureanhydrid, zu Bernsteinsäurederivaten der allgemeinen Formel (IIa), (IIb) oder (IIc) umgesetzt, in denen L eine Polyisobutylenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 200 bis 20.000, vorzugsweise 200 bis 12.000, insbesondere 200 bis 2.000 ist.



[0029] Die Umsetzung erfolgt nach den dem Fachmann bekannten Verfahren und bevorzugt wie beschrieben in den deutschen Offenlegungsschriften DE-A 195 19 042, dort bevorzugt von S. 2, Z. 39 bis S. 4, Z. 2 und besonders bevorzugt von S. 3, Z. 35-38, und DE-A 43 19 671, dort bevorzugt von S. 2, Z. 30 bis Z. 68, und DE-A 43 19 672, dort bevorzugt von S. 2, Z. 44 bis S. 3, Z. 19, beschriebenen Verfahren zur Umsetzung von Polyisobutylenen mit Enophilen. Die Umsetzung des PIB-Bernsteinsäurederivats mit Polyalkylenoxid-Ethern erfolgt als eine dem Fachmann bekannte Veresterung.

[0030] Die Bernsteinsäurederivate der allgemeinen Formel (IIa), (IIb) und (IIc) werden anschließend nach dem Fachmann bekannten Verfahren mit einem Monoarylether oder einem Monalkylether mit Alkyl=Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl, insbesondere Methyl, von Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polybutylenglykol oder deren (Block)Copolymeren umgesetzt. Insbesondere wird der Monomethylether von Ethylenoxid mit 3 bis 400, vorzugsweise 3 bis 300, insbesondere 3 bis 50 Ethylenoxy-Einheiten eingesetzt.

[0031] Von den Polyisobutylenen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n in den genannten Bereichen werden bevorzugt diejenigen eingesetzt, die einen hohen Gehalt an Vinylidengruppen haben. Darunter versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung einen Anteil an Vinylidengruppen von ≥ 70 Mol-%, bevorzugt von ≥ 80 Mol-%, besonders bevorzugt von ≥ 85 Mol-%.

[0032] Besonders bevorzugt werden solche Polyisobutene eingesetzt, die ein zahlenmittleres Molekularge-

wicht M_n in den oben genannten Bereichen, einen hohen Gehalt an Vinylidengruppen und eine einheitliche Polymergerüststruktur haben. Darunter werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polyisobutene verstanden, die zu mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 95 Gew.-% aus Isobuteneinheiten aufgebaut sind.

[0033] Ganz besonders bevorzugt sind Polyisobutene mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n in den genannten Bereichen, einem hohen Gehalt an Vinylidengruppen und einheitlicher Gerüststruktur, die eine Polydispersität $\leq 3,0$, bevorzugt von 1,1 bis 2,5, besonders bevorzugt von 1,1 bis 2,0, aufweisen. Unter Polydispersität versteht man den Quotienten M_w/M_n aus gewichtsmittlerem Molekulargewicht M_w und zahlenmittlerem Molekulargewicht M_n .

[0034] Polyisobutene mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n in den genannten Bereichen, die im wesentlichen aus Isobuteneinheiten aufgebaut sind und einen hohen Gehalt an Vinylidengruppen aufweisen, sind beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Glissopal® von der BASF AG erhältlich, wie Glissopal® 500, Glissopal® 1000 und Glissopal® 2300 erhältlich.

[0035] Die Polyethylenglykole sind beispielsweise erhältlich unter der Handelsbezeichnung Pluriol® A...E (Polyethylenoxidmonomethylether), Pluriol® A...PE (Mischpolymerisat aus PO und EO mit einer Methylgruppe aus einem Ende), Pluriol® A...P (Polypropylenoxidmonomethylether). Beispiele sind zum Beispiel Pluriol® A 350 E mit einem M_n von 350, Pluriol® A 2000 E mit M_n von 2000 oder Pluriol® A 1000 PE mit M_n von 1000, Pluriol® A 1350 P mit M_n von 1350.

[0036] Werden die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder die erfindungsgemäßen Mischungen in Öl-in-Wasser-Emulsionen eingesetzt, so lassen sich stabile Vesikel erzeugen. Dies kann beispielsweise durch Einwirkung von Ultraschall erfolgen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder die erfindungsgemäßen Mischungen sind zudem in vielfältiger Weise anwendbar, z. B. als Additive in Kraftstoffen und Schmierstoffen, als korrosionsinhibierender Zusatz in wasserhaltigen Flüssigkeiten sowie als Dispergatoren für anorganische und organische Feststoffdispersionen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder die erfindungsgemäßen Mischungen lassen sich zudem als Tenside für Wasch- und Reinigungsformulierungen einsetzen.

[0037] Die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder erfindungsgemäßen Mischungen eignen sich auch als Emulgatoren für Wasser-in-Öl-Emulsionen, bei denen die Öl-Phase von einem pflanzlichen, tierischen oder synthetischen Öl oder Fett gebildet wird. Derartige Emulsionen werden im Kosmetik- oder pharmazeutischen Bereich verwendet. Beispiele für solche Öle oder Fette sind Triglyceride und Glykolester der Laurinsäure, Myristinsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure.

[0038] Besonders vorteilhaft werden die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder erfindungsgemäßen Mischungen als Emulgatoren für Wasser-in-Öl-Emulsionen eingesetzt, bei denen die Öl-Phase von einem Kraftstoff, leichtem oder schwerem Heizöl gebildet wird. Es können alle gängigen Kraftstoffarten eingesetzt werden, beispielsweise Dieselmotorkraftstoff, Ottomotorkraftstoff und Kerosin. Insbesondere wird Dieselmotorkraftstoff verwendet.

[0039] Generell ist eine Aufreinigung der erfindungsgemäßen Verbindungen und ihrer Zwischenprodukte nicht notwendig; lediglich bei bestimmten Anwendungen, beispielsweise bei Verwendung dieser Verbindungen als Emulgatoren für Wasser-in-Öl-Emulsionen im Kosmetik- oder pharmazeutischen Bereich, kann gegebenenfalls eine Aufreinigung nötig sein.

[0040] Die Verwendung erfindungsgemäßer Verbindungen und/oder erfindungsgemäßer Mischungen als Emulgatoren bei der Herstellung von Wasser-in-Öl-Emulsionen ist ebenso Gegenstand der Erfindung wie die Wasser-in-Öl-Emulsionen selbst. Erfindungsgemäße Wasser-in-Öl-Emulsionen enthalten im allgemeinen 95 bis 60 Gew.-% Öl, 3 bis 35 Gew.-% Wasser und 0,2 bis 10 Gew.-% mindestens einer erfindungsgemäßen Verbindung und/oder einer erfindungsgemäßen Mischung.

[0041] Erfindungsgemäße Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen können auch einen oder mehrere C_1 - C_4 -Alkohole und/oder Monoethylenglykol, insbesondere Monoethylenglykol, enthalten. Die verwendete Menge an C_1 - C_4 -Alkohol und/oder Monoethylenglykol liegt bei Werten von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Wasser. Durch die Zugabe von einem oder mehreren C_1 - C_4 -Alkoholen und/oder Monoethylenglykol kann beispielsweise der Temperaturbereich, in dem die Emulsion stabil ist, verbreitert werden.

[0042] Die erfindungsgemäßen Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen weisen eine hohe Stabilität sowie einen gu-

ten Wirkungsgrad bei der Verbrennung auf. Es lassen sich weiterhin gute Abgaswerte erhalten, wobei, insbesondere bei Dieselmotoren, die Emission von Ruß und NO_x signifikant vermindert wird. Es läßt sich eine weitgehend vollständige und rückstandsfreie Verbrennung ohne Ablagerungen auf den Baugruppen des Verbrennungsapparates, beispielsweise Einspritzdüsen, Kolben, Ringnuten, Ventilen und Zylinderkopf, erreichen.

[0043] Die Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen nach der vorliegenden Erfindung können neben den oben erwähnten Bestandteilen noch weitere Komponenten aufweisen. Dies sind zum Beispiel weitere Emulgatoren wie Natriumlaurylsulfat, quaternäre Ammoniumsalze wie Ammoniumnitrat, Alkylglykoside, Lecithine, Polyethylenglykolether und -ester, Sorbitanoleate, -stearate und -ricinolate, C₁₃-Oxoalkoholethoxylate und Alkylphenolethoxylate, sowie Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid, wie die Pluronic®-Typen der BASF AG. Bevorzugt werden als weitere Emulgatoren Sorbitanmonooleat, C₁₃-Oxoalkoholethoxylate und Alkylphenolethoxylate, beispielsweise Octyl- und Nonylphenolethoxylate, verwendet.

[0044] Bevorzugt wird für die erfindungsgemäßen Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen eine Kombination aus einem oder mehreren der oben genannten weiteren Emulgatoren zusammen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder deren Mischungen verwendet.

[0045] Werden diese weiteren Emulgatoren eingesetzt, so geschieht dies in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung. Die Menge dieses weiteren Emulgators wird dabei so gewählt, daß die Gesamtmenge an Emulgator die für die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder deren Mischungen alleine angegebene Menge von 0,2 bis 10 Gew.-% nicht überschreitet.

[0046] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wasser-in-Öl-Emulsionen werden die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder erfindungsgemäßen Mischungen mit dem Öl, dem Wasser und den weiteren, optional verwendbaren Komponenten vermischt und in an sich bekannter Weise emulgiert. Beispielsweise kann die Emulgierung in einem Rotormischer, per Mischdüse oder per Ultraschallsonde erfolgen. Wasser-in-Öl-Emulsionen für den Kosmetikbereich lassen sich ebenso herstellen wie Wasser-in-Kraftstoff-Emulsionen.

[0047] Die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder erfindungsgemäßen Mischungen weisen neben ihren oberflächenaktiven, grenzflächenaktiven und emulgierenden Eigenschaften auch eine schmierfähigkeitsverbessernde und korrosionsinhibierende Wirkung auf. Zudem verbessern sie das Verschleißschutzverhalten von Flüssigkeiten. Daher werden die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder erfindungsgemäßen Mischungen als Additive für Schmierstoffe, Kraftstoffe und wasserhaltige Flüssigkeiten wie Kühlerflüssigkeiten oder Bohr- und Schneidflüssigkeiten verwendet. Diese Verwendung ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0048] Den Kraftstoffen und Schmierstoffen können die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder erfindungsgemäßen Mischungen direkt – zusammen mit anderen Komponenten – zugegeben werden. Alternativ können die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder erfindungsgemäßen Mischungen zuerst mit anderen Komponenten zu Kraftstoff- bzw. Schmierstoffadditivkonzentraten vermischt werden. Diese erfindungsgemäßen Kraftstoff- bzw. Schmierstoffadditivkonzentrate können unverdünnt oder verdünnt mit einem oder mehreren Lösungsmitteln oder Trägerölen den Kraftstoffen oder Schmierstoffen zugegeben werden. Bevorzugt ist die Zugabe in verdünnter Form.

[0049] Die Kraftstoffe, Schmierstoffe, Kraftstoffadditiv- und Schmierstoffadditiv-Konzentrate, sowie wasserhaltige Flüssigkeiten, die die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder erfindungsgemäßen Mischungen enthalten, sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung und sollen im Folgenden näher erläutert werden.

[0050] Erfindungsgemäße Kraftstoffe, insbesondere White Diesel enthalten im allgemeinen – neben üblichen Komponenten – wenigstens eine erfindungsgemäße Verbindung und/oder eine erfindungsgemäße Mischung in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge.

[0051] Erfindungsgemäße Schmierstoffe enthalten im allgemeinen zwischen 90 und 99,9 Gew.-%, bevorzugt zwischen 95 und 99,5 Gew.-%, eines flüssigen, halbfesten oder festen Schmierstoffes und zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 5 Gew.-% mindestens einer erfindungsgemäßen Verbindung und/oder einer erfindungsgemäßen Mischung, bezogen auf die Gesamtmenge.

[0052] Erfindungsgemäße Kraftstoffadditiv- und Schmierstoffadditiv-Konzentrate enthalten – neben üblichen

Komponenten – wenigstens eine erfindungsgemäße Verbindung und/oder eine erfindungsgemäße Mischung in Anteilen von 0,1 bis 80 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats.

[0053] Übliche Komponenten für Kraftstoffe bzw. Kraftstoffadditiv-Konzentrate sind beispielsweise Additive mit Detergenswirkung, wie sie in der DE-A 100 36 956, in der DE-A 100 03 105 und in der WO 01/00496 beschrieben sind. Die dort genannten Additive und weitere dort beschriebene Kraftstoffadditive mit polaren Gruppierungen sind Bestandteil der vorliegenden Anmeldung und durch Bezugnahme eingeschlossen.

[0054] In den erfindungsgemäßen Kraftstoffen und Kraftstoffadditiv-Konzentraten können auch Kraftstoffadditive enthalten sein, wie sie beispielsweise beschrieben sind in den europäischen Patentanmeldungen EP-A 0 277 345, 0 356 725, 0 476 485, 0 484 736, 0 539 821, 0 543 225, 0 548 617, 0 561 214, 0 567 810, 0 568 873, den deutschen Patentanmeldungen DE-A 39 42 860, 43 09 074, 43 09 271, 43 13 088, 44 12 489, 0 44 25 834, 195 25 938, 196 06 845, 196 06 846, 196 15 404, 196 06 844, 196 16 569, 196 18 270, 196 14 349, sowie der WO-A 96/03479.

[0055] Weitere übliche Komponenten sind beispielsweise weitere korrosionsinhibierende Zusätze, Antioxidantien, Stabilisatoren, Antistatikmittel, metallorganische Verbindungen, Verschleißschutz-Additive, Farbstoffe und Cetanzahl-Verbesserer, Flow-Improver, Biozide wie Glutardialdehyd oder Glyoxal. Die Biozide werden üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats, eingesetzt.

[0056] Beispiele für weitere korrosionsinhibierende Zusätze sind solche auf Basis von zur Filmbildung neigenden Ammoniumsalzen organischer Carbonsäuren oder von heterocyclischen Aromaten bei Buntmetallkorrosionsschutz.

[0057] Beispiele für Stabilisatoren sind solche auf Basis von Aminen wie p-Phenylendiamin, Dicyclohexylamin oder Derivaten hiervon oder von Phenolen wie 2,4-Di-tert.-Butylphenol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure.

[0058] Beispiele für metallorganische Verbindungen sind Ferrocen oder Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl.

[0059] Beispiele für Cetanzahl-Verbesserer sind organische C₂-C₁₀-Nitratre wie 2-Ethylhexylnitrat, sowie anorganische Cetanzahl-Verbesserer für die wäßrige Phase wie Ammoniumnitrat. Bevorzugt werden 2-Ethylhexylnitrat und Ammoniumnitrat eingesetzt. Die Cetanzahl-Verbesserer werden üblicherweise in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats, eingesetzt.

[0060] Als Lösungsmittel für die erfindungsgemäßen Kraftstoff- und Schmierstoffadditivkonzentrate kommen aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Solventnaphtha, Isododecan, Mihagol (ein technisches Gemisch von C₁₀-C₁₂-Paraffinen), die Kraft- und Schmierstoffe selbst sowie Trägeröle in Betracht.

[0061] Trägeröle, die ebenfalls zur Verdünnung der Kraftstoff- und Schmierstoffadditivkonzentrate dienen, sind beispielsweise mineralische Trägeröle (Grundöle), insbesondere solche der Viskositätsklasse "Solvent Neutral (SN) 100 bis 500", sowie synthetische Trägeröle auf Basis von Polyolefinen, (Poly)Ethern, (Alkylphenol-gestarteten) Polyethern, (aliphatischen) (Alkylphenol-gestarteten) Polyetheraminen, und Trägeröle auf Basis alkoxylierter langkettiger Alkohole oder Phenole. Beispiele für besonders geeignete synthetische Trägeröle sind solche auf Basis von Polyolefinen, bevorzugt auf Basis von Polyisobutylen sowie von Poly- α -olefinen, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 400 bis 1800. Auch Polyethylenoxide, Polypropylenoxide, Polybutenoxide und deren Mischungen sind geeignete Trägeröle. Weitere geeignete Trägeröle und Trägerölmischungen sind beispielsweise beschrieben in den Druckschriften DE-A 38 38 918, DE-A 38 26 608, DE-A 41 42 241, DE-A 43 09 074, US 4,877,416 und EP-A 0 452 328.

[0062] Erfindungsgemäße wasserhaltige Flüssigkeiten enthalten die erfindungsgemäßen Verbindungen und/oder erfindungsgemäßen Mischungen gegebenenfalls in Kombination mit weiteren üblichen korrosionsinhibierenden Zusätzen, im allgemeinen in einem Anteil von etwa 1 bis 10 Gew.-% – bezogen auf die Gesamtmenge.

[0063] Die Erfindung wird nun in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

[0064] Umsetzung von PIBSA₅₅₀ (Verseifungszahl, VZ = 162 mg/gKOH) mit Pluriol® A350E (Polyethylenoxidmonomethylether, $M_n = 317$, DP = 1,21) In einem 21 Dreihalskolben mit Innenthermometer, Tropftrichter und Stickstoffhahn werden 1042 g PIBSA ($M_n = 684$; DP = 1,7) vorgelegt. Während des Aufheizens auf 80 °C wird 3 × evakuiert und mit N₂ belüftet. Nach Zugabe von 525 g Pluriol über den Tropftrichter wird auf 140 °C geheizt und 3 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach lässt man das Produkt auf Raumtemperatur abkühlen.

IR-Spektrum (KBr) in cm⁻¹:

OH-Valenzschwingung bei 3308; C-H Valenzschwingung bei 2951, 2893, 2745; C=O-Valenzschwingung bei 1736; C=C-Valenzschwingung bei 1639; weitere Schwingungen des PIB-Gerüsts: 1471, 1389, 1366, 1233; Etherschwingung des Pluriols bei 1112.

1-H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 500 MHz, TMS, Raumtemperatur) in ppm:

4,9–4,7 (C=C von PIBSA); 4,3–4,1 (C(O)-O-CH₂-CH₂-); 3,8–3,5 (O-CH₂-CH₂-O, PEG-Kette); 3,4 (O-CH₃); 3,1–2,9; 2,8–2,4; 2,3–2,1; 2,1–0,8 (Methylen und Methin der PIB-Kette)

GPC (Styrolstandard, THF):

$M_n = 1182$; $M_w = 1479$; $M_z = 1702$; Polydispersität DP = 1,25

Beispiel 2

Umsetzung von PIBSA₅₅₀ (Verseifungszahl, VZ = 162 mg/gKOH) mit Pluriol® A500E (Polyethylenoxidmonomethylether, $M_n = 565$, DP = 1,18)

[0065] In einem 21 Dreihalskolben mit Innenthermometer, Tropftrichter und Stickstoffhahn werden 970 g PIBSA ($M_n = 684$; DP = 1,7) vorgelegt. Während des Aufheizens auf 80 °C wird 3 × evakuiert und mit N₂ belüftet. Nach Zugabe von 700 g Pluriol über den Tropftrichter wird auf 140 °C geheizt und 3 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach lässt man das Produkt auf Raumtemperatur abkühlen.

IR-Spektrum (KBr) in cm⁻¹:

OH-Valenzschwingung bei 3310; C-H Valenzschwingung bei 2952, 2893, 2743; C=O-Valenzschwingung bei 1734; C=C-Valenzschwingung bei 1639; weitere Schwingungen des PIB-Gerüsts: 1470, 1389, 1366, 1235; Etherschwingung des Pluriols bei 1111.

1-H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 500 MHz, TMS, Raumtemperatur) in ppm:

Vergleichbar mit dem Beispiel 1, unterschiedliche Intensitäten: 4,9–4,7 (C=C von PIBSA); 4,3–4,1 (C(O)-O-CH₂-CH₂-); 3,8–3,5 (O-CH₂-CH₂-O, PEG-Kette); 3,4 (O-CH₃); 3,1–2,9; 2,8–2,4; 2,3–2,1; 2,1–0,8 (Methylen und Methin der PIB-Kette)

GPC (Styrolstandard, THF):

$M_n = 1315$; $M_w = 1611$; $M_z = 1838$; DP = 1,22

Beispiel 3

[0066] Umsetzung von PIBSA₁₀₀₀ (Verseifungszahl, VZ = 95 mg/gKOH) mit Pluriol® A350E (Polyethylenoxidmonomethylether, $M_n = 317$, DP = 1,21) In einem 21 Dreihalskolben mit Innenthermometer, Tropftrichter und Stickstoffhahn werden 1300 g PIBSA ($M_n = 1320$; DP = 1,5) vorgelegt. Während des Aufheizens auf 80 °C wird 3 × evakuiert und mit N₂ belüftet. Nach Zugabe von 385 g Pluriol über den Tropftrichter wird auf 140 °C geheizt und 3 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach lässt man das Produkt auf Raumtemperatur abkühlen.

IR-Spektrum (KBr) in cm⁻¹:

OH-Valenzschwingung bei 3306; C-H Valenzschwingung bei 2954, 2894, 2744; C=O-Valenzschwingung bei 1732; C=C-Valenzschwingung bei 1640; weitere Schwingungen des PIB-Gerüsts: 1471, 1390, 1366, 1234; Etherschwingung des Pluriols bei 1108.

1-H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 500 MHz, TMS, Raumtemperatur) in ppm:

Vergleichbar mit dem Beispiel 1, unterschiedliche Intensitäten: 4,9–4,7 (C=C von PIBSA); 4,3–4,1 (C(O)-O-CH₂-CH₂-); 3,8–3,5 (O-CH₂-CH₂-O, PEG-Kette); 3,4 (O-CH₃); 3,1–2,9; 2,8–2,4; 2,3–2,1; 2,1–0,8 (Methylen und Methin der PIB-Kette)

GPC (Styrolstandard, THF):

$M_n = 1699$; $M_w = 2213$; $M_z = 2745$; DP = 1,30

Beispiel 4

[0067] Umsetzung von PIBSA₁₀₀₀ (Verseifungszahl, VZ = 95 mg/gKOH) mit Pluriol® A500E (Polyethylenoxid-

monomethylether, $M_n = 565$, $DP = 1,18$)

[0068] In einem 21 Dreihalskolben mit Innenthermometer, Tropftrichter und Stickstoffhahn werden 1180 g PIBSA ($M_n = 1320$; $DP = 1,5$) vorgelegt. Während des Aufheizens auf 80 °C wird 3 × evakuiert und mit N_2 belüftet. Nach Zugabe von 500 g Pluriol über den Tropftrichter wird auf 140 °C geheizt und 3 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach lässt man das Produkt auf Raumtemperatur abkühlen.

IR-Spektrum (KBr) in cm^{-1} :

OH-Valenzschwingung bei 3306; C-H Valenzschwingung bei 2951, 2893, 2745; C=O-Valenzschwingung bei 1736; C=C-Valenzschwingung bei 1639; weitere Schwingungen des PIB-Gerüsts: 1471, 1389, 1366, 1233; Etherschwingung des Pluriols bei 1112.

¹H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 500 MHz, TMS, Raumtemperatur) in ppm:

Vergleichbar mit dem Beispiel 1, unterschiedliche Intensitäten: 4,9–4,7 (C=C von PIBSA); 4,3 – 4,1 (C(O)-O-CH₂-CH₂-); 3,8 – 3,5 (O-CH₂-CH₂-O, PEG-Kette); 3,4 (O-CH₃); 3,1 – 2,9; 2,8 – 2,4; 2,3 – 2,1; 2,1 – 0,8 (Methylen und Methin der PIB-Kette)

GPC (Styrolstandard, THF):

$M_n = 1784$; $M_w = 2309$; $M_z = 2896$; $DP = 1,29$

Beispiel 5

Herstellung von Wasser-in-Diesel-Emulsionen:

Versuchsnummer	Emulgator aus
5.1	Bsp. 1
5.2	Bsp. 3
5.3	Bsp. 4
5.4	Bsp. 2 + Bsp. 4 2:8
5.5	Bsp. 3 + Bsp. 4 1:1
5.6	PIBSA1000/E 600 Umsetzungsprodukt aus PIBSA aufweisend eine Polyisobutylengruppe des angegebenen Molekulargewichts mit Pluriol E 600 (Vergleich)
5.7	PIBSA550/E 600 Umsetzungsprodukt aus PIBSA aufweisend eine Polyisobutylengruppe des angegebenen Molekulargewichts mit Pluriol E 600 (Vergleich)

Vorgehensweise

Lösen von Emulgator in Diesel DK685, unter Rühren durch Ultra Turrax Zugabe von LF-Wasser

Vorlage: 0,5 Emulgator (150 ml Gasflasche) 86,5 g Diesel DK 685

dann Zugabe von 13 g LF Wasser (Ultra Turrax; Schaft 18 mm, 5 min 10.000 U/min)

Beurteilung:

[0069] 25 ml Emulsion in 25 ml Messzylinder; 1 = Bestnote, 6 = schlechteste Note

Ergebnisse:

[0070] Lichtmikroskopische Aufnahmen direkt nach Herstellung zeigen für alle Emulsionen ein feines Teilchenspektrum. Die max. Größen liegen bei ca. 4 µm. Die Phasentrennung ist sowohl im 25 ml Standzylinder aber noch besser im Formulierungsglas (150 ml Glasflasche) zu erkennen. Nach Zeitintervallen kann ein weißlicher Bodensatz registriert werden der je nach Emulgator ein unterschiedliches Volumen einnimmt.

Versuchsnummer	Bodensatz nach 0,5 h	1h	2,5h	5h	24h	Benotung nach 5h
5.3	nein	nein	nein	nein	Ansatz	1
5.5		nein	nein	Ansatz		2
5.6		nein	Ansatz	deutlich		3
5.2	nein	nein	Ansatz	deutlich	deutlich	3
5.4		nein	Ansatz	deutlich		3
5.1	Ansatz	nein	Ansatz	deutlich	deutlich	3
5.7	Ansatz	deutlich	sehr deutlich	sehr deutlich		6

Ergebnisse der Motortests:

[0071] Motortests wurden mit einem Peugeot Dieselmotor (Typ XUD 9, 45 kW, 1.9 l) entsprechend dem CEC F-23-A-01 Prüfcyclus durchgeführt. Die Höhe von Ablagerungen an den Einspritzdüsen wurden anhand der Durchflußreduzierung (in %) ermittelt [Bestimmung nach ISO 4113].

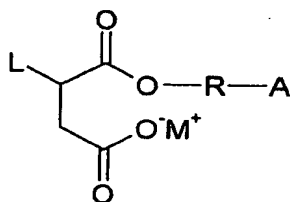
Ergebnisse:

	Diesel (Standard EN 590)	+ 0.5% Emulgator nach Beisp. 1	+ 0.5% Emulgator nach Beisp. 4	+ 0.5% Emulgator erhalten aus PIBSA1000/ Pluriol E600
Einspritzdüsen Red. Durchfluß [%]	92.2	89.7	87.9	89.3
Verkokung oder Verklebungen	keine	keine	keine	sehr stark

[0072] Die Motorentests wurden nicht mit White Diesel, sondern mit in Diesel gelöstem Emulgator durchgeführt. Trotzdem zeigten die Motorentests nur geringe Ablagerungen. Vergleichsversuche mit z.B. PIBSA550 umgesetzt mit Pluriol E600 (Diol-PEG) zeigen deutliche Ablagerungen.

Patentansprüche

1. Verbindung der allgemeinen Formel (I)



(I)

in der L für eine Polyisobutenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 200 bis 20.000 steht,

M^+ für H^+ , ein Alkalimetallion, 0,5 Erdalkalimetallionen oder NH_4^+ steht, wobei in NH_4^+ ein oder mehrere H durch

Alkylreste ersetzt sein können,

–R aus Ethylenoxyeinheiten und/oder Propylenoxyeinheiten und/oder Butylenoxyeinheiten aufgebaut ist, und A ausgewählt ist aus Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl und Arylresten, die gegebenenfalls substituiert sein können.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass L für eine Polyisobutenylgruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 200 bis 12.000, insbesondere von 200 bis 2000, steht.

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R aus Ethylenoxy- und oder Propylenoxy-Einheiten, vorzugsweise aus Ethylenoxy-Einheiten aufgebaut ist.

4. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Ethylenoxy- oder Propylenoxy-Einheit R 3 bis 400 Alkylendioxy-Einheiten enthält.

5. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R aus Ethylenoxyeinheiten in einer Anzahl von 3 bis 400, vorzugsweise 3 bis 300, insbesondere 3 bis 50 besteht.

6. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass A Methyl ist.

7. Verwendung einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder eines Gemischs daraus als Emulgator, als Schmierstoff-Additiv in Kraftstoffen, Schmierstoffen oder Motorölen, in der Metallverarbeitung, der Galvanochemie, der Papierchemie, der Lederverarbeitung, in Farben oder Lacken, Klebstoffen auf wässriger Basis oder als Hilfs- und Cotensid.

8. Verwendung nach Anspruch 7 als Emulgator in Wasser-in-Öl- oder Öl-in-Wasser-Emulsionen.

9. Verwendung nach Anspruch 8 als Emulgator in White Diesel.

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (I) in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% eingesetzt wird.

11. Wasser-in-Diesel Emulsion enthaltend eine oder mehrere Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

12. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Polyisobutylene mit Fumarsäuredichlorid, Fumarsäure, Maleinsäuredichlorid, Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäure auf an sich bekannte Weise zu einem entsprechenden Bernsteinsäurederivat umgesetzt und dieses auf an sich bekannte Weise mit einem Polyalkylenoxid-Ether umgesetzt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen